

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-048343
(43)Date of publication of application : 19. 03. 1982

(51)Int. CI.

B01J 23/54
B01J 23/64
B01J 23/64
B01J 23/89
// B01J 23/46
C01B 3/10

(21)Application number : 55-122960
(22)Date of filing : 06. 09. 1980

(71)Applicant : BABCOCK HITACHI KK
(72)Inventor : KATO YASUYOSHI
KONISHI KUNIHICO
IMAHASHI ATSUKO
OTA MASAO

(54) CATALYST FOR PREPARING HYDROGEN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst for preparing high purity hydrogen by reducing a catalyst prepared by adding Rh to an oxide of at least one metal selected from a group of Mo, W, V, U, Fe and Ni in a reductive gas. CONSTITUTION: To at least one or more of an oxide selected from a group of MoO₃, WO₃, V₂O₅, U₃O₃, Fe₂O₃, NiO, nitrate, chloride, carbonyl or an organic salt of Rh is added to obtain the catalyst. The obtained catalyst is reduced in a reductive gas and, thereafter, subjected to contact reaction with steam to prepare high purity hydrogen. An addition amount of Rh against Mo or the like is pref. 0.05W5wt% and, further, the aforementioned oxide and Rh can be used by supporting the same on a carrier such as alumina, silica, titania, silicon carbide or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

EST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-48343

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月19日

B 01 J 23/54

23/64

1 0 2

7624-4G

7624-4G

発明の数 1

1 0 3

7624-4G

審査請求 未請求

B 01 J 23/89

6674-4G

// B 01 J 23/46

7624-4G

C 01 B 3/10

7059-4G

(全 3 頁)

⑭ 水素製造用触媒

⑯ 発明者 今橋敦子

⑰ 特 願 昭55-122960

⑱ 出 願 昭55(1980)9月6日

⑲ 発明者 加藤泰良

呉市宝町3番36号バブコック日

立株式会社呉研究所内

⑲ 発明者 大田雅夫

呉市宝町3番36号バブコック日

立株式会社呉研究所内

⑲ 発明者 小西邦彦

呉市宝町3番36号バブコック日

立株式会社呉研究所内

⑳ 出 願 人 バブコック日立株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6

番2号

㉑ 代理人 弁理士 川北武長

明 細 書

1. 発明の名称

水素製造用触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 触媒を還元性ガスによつて還元した後、水蒸気と接触反応させて水素を生成させる水素製造触媒において、該触媒は、モリブデン、タングステン、バナジウム、ウラン、鉄およびニッケルからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物にロジウムを添加したものであることを特徴とする水素製造用触媒。

(2) 特許請求の範囲第1項において、還元性ガスは一酸化炭素または炭化水素類であることを特徴とする水素製造用触媒。

(3) 特許請求の範囲第1項または第2項において、前記触媒物質はアルミ、シリカ、チタニア等の担体に担持されていることを特徴とする水素製造用触媒。

(4) 特許請求の範囲第1項または第2項において、前記金属酸化物に対するロジウムの添加量が

0.05-5重量%であることを特徴とする水素製造用触媒。

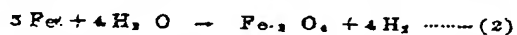
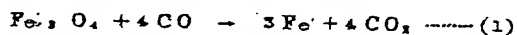
3. 発明の詳細な説明

本発明は水素製造用触媒に関し、特に触媒を還元性ガスにより還元した後、該触媒と水蒸気とを接触反応せしめて水素を製造する際に用いる触媒に関する。

水素は石油化学工業の重要な合成原料の一つであるが、近年、重質油の水蒸気脱硫、石炭の液化、または石炭のガス化のような水素を多量に消費するプロセスの開発により、安価で高純度の水素の需要が大幅に増大している。

従来、水素の合成は、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素の水蒸気改質反応によつて得られているが、この方法によると反応生成物中に水素の他に二酸化炭素またはメタンが含まれてくるため、これらから水素を分離する操作が必要となる。このような分離操作を必要とせず、比較的高純度の水素が得る方法としては、いわゆるスチームーアイアン反応が知られている。この方法は、触媒と

して四三酸化鉄 (Fe_3O_4) を用い、まず一酸化炭素などの還元性ガスによつて、触媒を(1)式に示すように還元した後、水蒸気と接触せしめ(2)式の反応によつて水素を得るものである。



上記の方法によれば、得られた水素は、水蒸気以外ほとんど他のガス成分を含まず、水蒸気を凝縮除去することによつて容易に純度の高い水素が得られる利点がある。

しかしながら、スチーム-アイアン反応には、800から900℃の高温が必要であり、従つて耐熱鋼などの高価な装置材料を使用する必要があり、また、(1)、(2)両式の反応も遅く、多量の触媒が必要であるなどの問題がある。このため、比較的低温で操作することができ、またスチーム-アイアン反応のように水素の分離操作を必要としない水素の合成方法の開発が望まれていた。

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点をなくし、比較的低温度において還元性ガスと水蒸気

から、高純度の水素を製造することのできる触媒を提供することにある。

本発明者らは、300℃から500℃の温度域において、種々の酸化物を触媒に用い、還元性ガスおよび水蒸気との反応によつて水素を合成する方法を検討した結果、モリブデン(Mo)、タングステン(W)バナジウム(V)、ウラン(U)、鉄(Fe)およびニッケル(Ni)から選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物にロジウム(Rh)を添加したものが高い活性を有することを見出した。

すなわち、本発明は、上記の金属酸化物にロジウムを添加し、これによりスチーム-アイアン反応と同様の酸化還元反応が300ないし500℃の低温において進行し得るようにしたものである。

本発明の触媒は、上記温度において、一酸化炭素(CO)またはヘキサンなどの炭化水素によつて容易に還元され、このように還元された触媒は水蒸気と接触すると速やかに反応して水素を生成し、自らは酸化される。

本発明の触媒に用いる酸化物原料としては、上

記金属の酸化物であればどのようなものでもよく、例えば MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 、 U_3O_8 、 Fe_3O_4 または NiO などをあげることができる。またロジウム原料としては、ロジウムの硝酸塩、塩化物、カルボニル、有機酸塩等を使用することができる。上記酸化物に対するロジウムの添加量は0.05~5重量%が望ましい。また、上記酸化物とロジウムをアルミナ、シリカ、チタニア、炭化ケイソなどの担体に担持させて使用することもできる。

以下、本発明を実施例によつてさらに詳細に説明する。

実施例1

三酸化モリブデン (MoO_3) 50g を、ロジウム含有量1gである硝酸ロジウム ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$) 水溶液 500ml と混合し、蒸発乾燥した後、空气中で500℃で2時間焼成する。得られた粉末を油圧プレスで10mm径×5mm長さの大きさに成形した後、10~20メッシュの大きさに粉砕し、水素中で450℃、1時間還元した。得られた触媒をAと呼ぶ。この場合、ロジウム含有量は1重

量である。

実施例2~6

実施例1における三酸化モリブデン (MoO_3) に代え、三酸化タングステン (WO_3)、五酸化バナジウム (V_2O_5)、八三酸化ウラン (U_3O_8)、酸化鉄 (Fe_3O_4) および酸化ニッケル (NiO) を用い、同様の方法で触媒を調製した。得られた触媒をB、C、D、EおよびFと呼ぶ。

実施例7~9

実施例1において、硝酸ロジウム水溶液 500ml に代え、該水溶液 25ml、250ml および 2800ml を用い、同様の方法で触媒を調製した。得られた触媒をG、HおよびIと呼ぶ。それぞれのロジウム含有量は、0.05、0.5、5重量%である。

比較例1~6

実施例1~6において、ロジウム水溶液に代えて純水を用い、同様の方法によつて触媒を調製した。得られた触媒をJ、K、L、M、NおよびOと呼ぶ。

実験例1

前記触媒A~Oを50g用い、400℃に

て一酸化炭素 20 mmol と 1 秒間接触させ、CO₂ の生成量を測定し、CO の反応量を求めた。ついで触媒を 100 mmol の水蒸気と 1 秒間接触させ、発生した水素の量を測定した。得られた結果を下記第 1 表に示す。

第 1 表

触媒	酸化物	ロジウム含有量 (wt%)	CO の反応量 (mmol)	H ₂ 発生量 (mmol)
A	MoO ₃	1	16.4	17.0
B	WO ₃	1	15.0	14.8
C	V ₂ O ₅	1	18.3	18.0
D	U ₃ O ₈	1	17.0	17.9
E	Fe ₂ O ₃	1	10.8	10.1
F	NiO	1	12.0	12.1
G	MoO ₃	0.05	11.4	13.0
H	MoO ₃	0.5	15.8	14.4
I	MoO ₃	5.0	18.6	19.0
J	MoO ₃	0	0.3	0.1
K	WO ₃	0	0.3	0.2
L	V ₂ O ₅	0	0.4	0.2
M	U ₃ O ₈	0	0.2	0.1
N	Fe ₂ O ₃	0	0.1	0.1
O	NiO	0	0.1	0.1

以上、本発明によれば、300℃ から 500℃ の低温度においても、スチーム-アイアン反応と同様の反応によつて、CO または炭化水素と水蒸気から、高純度の水素を製造することができる。

代理人 弁理士 川 北 武 長

特開昭57-48343(3)

第 1 表の結果から、ロジウムを添加した触媒 A ~ I は、ロジウムを添加しないもの J ~ O に比べ、高い活性を有することがわかる。また、触媒 A および G ~ I の結果から、ロジウム含有量は 0.5 重量% 以上、5 重量% 以下が望ましいことがわかる。

実験例 2

実験例 1 の反応温度 400℃ を、それぞれ 300℃ および 500℃ に代え、触媒 A を用いて同様の試験を行なった。結果を実験例 1 の結果と合せて第 2 表に示した。第 2 表から、ロジウムを添加した A 触媒は、反応温度 300℃ であつても高い活性を示すことがわかる。

第 2 表

反応温度	300℃	400℃	500℃
CO の反応量 (mmol)	9.5	16.4	19.8
H ₂ 発生量 (mmol)	9.1	17.0	19.6

BEST AVAILABLE COPY